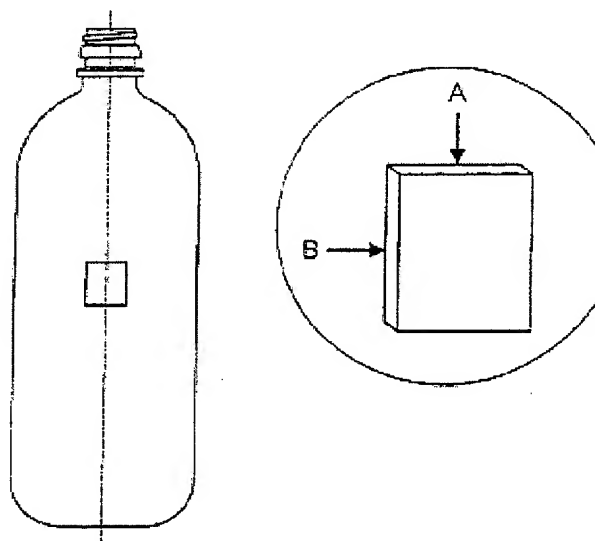


**MULTILAYER STRUCTURE SUPERIOR IN GAS BARRIER PROPERTY****Publication number:** WO03055680**Publication date:** 2003-07-10**Inventor:** GOTO HIROAKI (JP); ISHIHARA TAKAYUKI (JP);  
MURAKAMI SHIGENOBU (JP)**Applicant:** TOYO SEIKAN KAISHA LTD (JP); GOTO HIROAKI (JP);  
ISHIHARA TAKAYUKI (JP); MURAKAMI SHIGENOBU  
(JP)**Classification:****- international:** **B32B27/18; B32B27/18;** (IPC1-7): B32B27/18**- European:** B32B27/18**Application number:** WO2002JP13388 20021220**Priority number(s):** JP20010392301 20011225; JP20020178022 20020619;  
JP20020335315 20021119**Also published as:**EP1464482 (A1)  
US2005142309 (A1)  
CN1620367 (A)  
AU2002354250 (A1)  
AU2002354250B (B)**Cited documents:**JP2001040226  
JP2002088328

Report a data error he

**Abstract of WO03055680**

A gas-barrier-layer-equipped multilayer structure that suppresses oxygen permeability coefficient in wet-hot atmosphere to a low value while retaining superior processability and mechanical strength.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

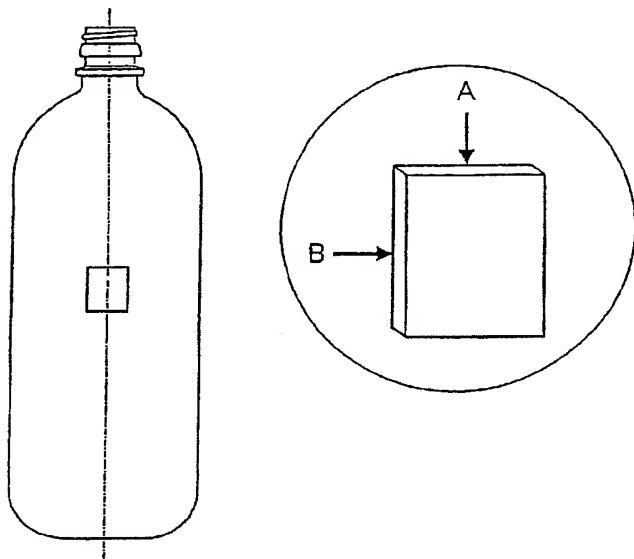
(10) 国際公開番号  
WO 03/055680 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 27/18 千100-0011 東京都 千代田区内幸町 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13388
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-392301 2001 年 12 月 25 日 (25.12.2001) JP  
特願 2002-178022 2002 年 6 月 19 日 (19.06.2002) JP  
特願 2002-335315 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP];
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 弘明 (GOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 千240-0062 神奈川県 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 石原 隆幸 (ISHIHARA, Takayuki) [JP/JP]; 千240-0062 神奈川県 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 村上 恵喜 (MURAKAMI, Shigenobu) [JP/JP]; 千240-0062 神奈川県 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisanobu et al.); 千105-0003 東京都 港区西新橋 1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE SUPERIOR IN GAS BARRIER PROPERTY

(54) 発明の名称: ガスバリアー性に優れた多層構造体



(57) Abstract: A gas-barrier-layer-equipped multilayer structure that suppresses oxygen permeability coefficient in wet-hot atmosphere to a low value while retaining superior processability and mechanical strength.

(57) 要約:

優れた加工性や機械的強度を保持しながら、湿熱時における酸素透過係数を低い値に抑制した、ガスバリアー層付多層構造物を提供するにある。



WO 03/055680 A1



(81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

# 明 細 書

## ガスバリアー性に優れた多層構造体

### 技術分野

本発明は耐湿熱性、特に高湿度下における耐酸素透過性に優れたガスバリアー材を備えた多層構造物に関する。

### 背景技術

従来、包装容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、容器内に残留する酸素や容器壁を透過する酸素による内容物の変質やフレーバー低下が問題となっている。

特に、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであり、容器内に残留する酸素のみが問題であるのに対して、プラスチック容器の場合には器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。

これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層として、エチレンービニルアルコール共重合体等の耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われている。

容器内の酸素を除去するために、脱酸素剤の使用も古くから行われており、これを容器壁に適用した例としては、特公昭62-1824号公報の発明があり、これによると、酸素透過性を有する樹脂に鉄粉などの還元性物質を主剤とする脱酸素剤を配合して成る層と、酸素ガス遮断性を有する層とを積層して、包装用多層構造物とする。

本出願人の提案に係る特開平1-278344号公報には、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性熱可塑性樹脂に遷移金属の有機金属錯体を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器が記載されている。

特表平2-500846号公報には、ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または該組成物の層を含有する包装用障壁において、組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁が記載されており、酸化可能有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが使用されることも記載されている。

ガスバリアー性に優れた樹脂、例えばエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）は、低湿度条件下では極めて優れた酸素遮断性を示すものの、高湿度条件下では酸素に対する透過性が極めて大きくなるという問題を有している。

一方、内容物の保存性を向上させるために、上記ガスバリアー性樹脂は、湯殺菌、ボイル殺菌、レトルト殺菌等の加熱殺菌包装技法と組み合わせて用いる場合が多いが、この加熱殺菌時にはエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）は高湿度条件下に置かれるため、酸素透過性の大きい状態となるばかりではなく、EVOHが有する保水性のために、殺菌終了後も酸素透過性の大きい状態が続き、所定のガスバリアー性が得られないのである。

エチレンービニルアルコール共重合体が有する高い酸素バリアー性は、この共重合体が有する程度の高い水素結合を有することによるものである。しかしながら、水酸基に基づく水素結合によるバリアー効果は、水分（湿度）が高度に作用する条件では、緩む傾向にあり、この性質は本質的なものであって、これを改善することは容易ではない。

### 発明の開示

本発明者らは、遷移金属触媒と酸化可能な酸化性有機成分とを、特定のガスバリアー性樹脂に配合してガスバリアー層を形成させると共に、このガスバリアー層の厚

さ方向断面における酸化性有機成分の分散構造及び分布構造を特定の範囲に制御すると、優れた加工性や機械的強度を維持しながら、この多層構造物の湿熱時における酸素透過係数を顕著に改善しうることを見出した。

即ち、本発明の目的は、優れた加工性や機械的強度を保持しながら、湿熱時における酸素透過係数を低い値に抑制した、ガスバリアー層付多層構造物を提供するにある。

本発明によれば、ガスバリアー層を有する多層構造体において、前記ガスバリアー層が、 $20^{\circ}\text{C}$ 及び $0\% \text{RH}$ における酸素透過係数が $10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 以下の熱可塑性樹脂に、遷移金属触媒と酸化性有機成分を配合した樹脂組成物からなり、前記ガスバリアー層の厚さ方向の断面における面積法で求めた前記酸化性有機成分の平均分散粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記ガスバリアー層の厚さ方向断面中の分散粒子により占める面積率が $1\%$ 以上であることを特徴とするガスバリアー性に優れた多層構造体が提供される。

本発明の多層構造体においては、

1. 前記ガスバリアー層の厚さ方向の断面において、ガスバリアー層の厚さ方向を短軸とし、厚さ方向と垂直方向を長軸としたとき、長軸方向の長さ／短軸方向の長さで表される前記酸化性有機成分分散粒子のアスペクト比の最大値が2以上であること、

2. 前記酸化性有機成分がポリエー系重合体からなること、
  3. 前記酸化性有機成分が官能基を有する樹脂よりなること、
  4. 前記酸化性有機成分がカルボン酸乃至カルボン酸無水物基を有する樹脂よりなること、
  5. 前記熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体であること、
- が好ましい。

#### 図面の説明

図 1 はポリプロピレン／ガスバリアー層（厚み 20 ～ 25  $\mu\text{m}$ ）／ポリプロピレンの多層構造を有するボトルについて、ボイル後 30℃（ボトル内 100% RH、ボトル外 80% RH）で経時させたとき、経時日数と容器内酸素濃度増加量%との関係をプロットしたグラフである。

図 2 は本発明の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の一例の厚さ方向断面における走査型電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相が無水マレイン酸変性ポリブタジエンである。

図 3 は本発明範囲外の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の他の例の厚さ方向断面における走査型



電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相がポリブタジエンである。

図 4 は本発明範囲外の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の更に他の例の厚さ方向断面における走査型電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相がOH変性ポリイソプレンである。

図 5 は本発明におけるガスバリアー層の厚み方向断面を説明するための図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のガスバリアー層を備えた多層構造体は、20℃及び0%RHにおける酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 以下の熱可塑性樹脂をベース樹脂として選択し、これに、遷移金属触媒と酸化性有機成分を配合した樹脂組成物でガスバリアー層を形成させたこと、及びこのガスバリアー層の厚さ方向断面における酸化性有機成分の分散構造及び分布構造を特定の範囲に制御したことが特徴である。

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、ガスバリアー性樹脂組成物の主たる成分、即ちマトリックスとなるものであるが、この熱可塑性樹脂が上記範囲の酸素透過係数を有

することにより、これにより優れたガス遮断性が得られるものである。

本発明ではまた、酸化性有機成分を用いる。この酸化性有機成分は、後述する遷移金属触媒の作用により専ら酸化されることにより酸素を吸収する作用を示すものである。

酸化性有機成分では、樹脂中の活性な炭素原子の位置で水素原子の引き抜きが容易に行われ、これによりラジカルが発生すると考えられる。遷移金属触媒と上記酸化性有機成分とを含有する組成物での酸素吸収は、当然のことながら、この有機成分の酸化を経由して行われるものであり、この酸化は、①遷移金属触媒による炭素原子からの水素原子の引き抜きによるラジカルの発生、②このラジカルへの酸素分子の付加によるパーオキシラジカルの発生、③パーオキシラジカルによる水素原子の引き抜きの各素反応を通して生じると信じられる。

本発明に用いるガスバリアー性樹脂組成物では、以上説明したとおり、ガスバリアー性熱可塑性樹脂が実質上酸化されることなく、ガス遮断性に役立ち、一方酸化性有機成分が酸化による酸素の吸収に役立ち、ガス遮断性と酸素吸収性とが、分離した機能分担で行われることが顕著な特徴である。

既に指摘したとおり、エチレンービニルアルコール共重合体等のガスバリアー性樹脂は、一旦湿熱履歴を経ると、ガスバリアー性が大きく損なわれるという問題があ

る。これに対して、遷移金属触媒と酸化性有機成分とを、エチレンービニルアルコール共重合体に配合し、微細な分散構造と多層分布構造を形成させたガスバリアー層では、湿熱経時後の酸素透過係数を優れたレベルに維持できるという予想外の効果がある。

添付図面の図1は、ポリプロピレン／ガスバリアー層（厚み20～25 $\mu$ m）／ポリプロピレンの多層構造を有するボトルについて、ボイル後30℃（ボトル内100%RH、ボトル外80%RH）で経時させたとき、経時日数と容器内酸素濃度増加量%との関係をプロットしたものである。

この結果によると、ガスバリアー層としてエチレンービニルアルコール共重合体そのものを用いたボトルでは、ボイル直後の酸素濃度の急激な増大があり、更にその後の経時によっても酸素濃度が増加し続けるのに対して、ガスバリアー層として、遷移金属触媒と酸化性有機成分とをエチレンービニルアルコール共重合体に配合し、微細な分散構造と多層分布構造を形成させたものを用いたものでは、ボイル直後の酸素濃度の増大が抑制され、更にその後の経時による酸素濃度の増加も抑制されるのであって、本発明による予想外の作用効果が明らかである。

特に、ガスバリアー性熱可塑性樹脂が連続相（マトリックス）として存在し且つ酸化性有機成分が分散相として存在する分散構造では、分散相である酸化性有機成分の表面積が増大しているので、酸素の吸収が能率的に行

われると共に、分散層の酸化が進行した後にも、ガスバリアー性熱可塑性樹脂が連続相として残るので、優れたガス遮断性や機械的強度が維持されるという利点がある。また、酸化性有機成分がガスバリアー性熱可塑性樹脂の連続相で覆われているので、衛生的特性にも優れているという利点もある。

ガスバリアー層における酸化性有機成分の分散及び分布構造は、ガスバリアー層の厚さ方向断面における面積法平均分散粒径と、ガスバリアー層の厚さ方向断面中の分散粒子により占める面積率とを求めることにより、定量的な取り扱いを行うことが可能となる。

本発明におけるガスバリアー層の厚み方向断面とは、図5に示すように、例えば多層構造体がボトル形状等の容器の胴部であれば、その高さ方向に垂直な方向の断面（矢印A方向）、或いは平行な方向の断面（矢印B方向）のいずれでも良い。

また、多層構造体がシートやフィルムの場合は、その巻き取り方向に垂直な方向、或いは平行な方向の断面のいずれでも良い。

尚、ガスバリアー層は延伸されると延伸方向に平行と垂直な方向で分散粒子径や分散粒子により占める面積が異なるが、本発明においては、延伸方向に平行或いは垂直な方向のいずれか一方の断面で、酸化性重合体の平均分散粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、且つガスバリアー層の厚み方向断面中の分散粒子により占める面積率が1%以上と

なっていれば優れたバリアー性や機械的強度が維持される。

ガスバリアー層の断面について、酸化性有機成分のみを選択的に染色できる染料を用いることにより、ガスバリアー層中に分散相として含まれる酸化性有機成分を染色することができる。

染色後のガスバリアー層断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮影し、このSEM写真の画像をスキャナーにより取り込み、パソコン画面上で画像処理ソフトにより、酸化性有機成分とそれ以外の部分を識別し、所定面積 $S_0$ 中に存在する酸化性有機成分分散粒子の面積 $S$ と分散粒子数 $n$ を測定する。精度を高めるためこの操作を複数の視野について行い、それぞれの視野について求めた $S$ と $n$ から $\sum S$ と $\sum n$ を算出し、下記式（1）より、面積平均粒径 $d$ を求める。

$$d = (\sum S / \sum n)^{1/2} \quad \cdots (1)$$

また、複数の視野についてそれぞれ求めた前記 $S_0$ と $S$ から、下記式（2）により、分散粒子の占める面積率 $\alpha$ を求める。

$$\alpha = 100 \times \sum S / \sum S_0 \quad \cdots (2)$$

添付図面の図2は、本発明の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の一例の厚さ方向断面における走査型電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相が無水マレイン酸変性ポリブタジエンである。

図 3 は、本発明範囲外の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の他の例の厚さ方向断面における走査型電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相がポリブタジエンである。

図 4 は、本発明範囲外の分散及び分布構造を有するガスバリアー層の更に他の例の厚さ方向断面における走査型電子顕微鏡写真であって、連続相がエチレンービニルアルコール共重合体、分散相がOH変性ポリイソプレンである。

これらの走査型電子顕微鏡写真を参照すると、本発明では、例外的に微細な分散粒径を達成しているという予想外の事実が明らかとなる。

本発明では、ガスバリアー層の厚さ方向の断面における、酸化性有機成分の面積法平均分散粒径を  $1\ \mu\text{m}$  以下とし且つ前記ガスバリアー層の厚さ方向断面中の前記分散粒子により占める面積率を 1% 以上とすることにより、高湿度条件下における酸素透過量を低い値に抑制できる。

また、上記の分散及び分布構造のガスバリアー層を備えた多層構造物は、成形性が良好で、しかも形成される構造物の組織及び外観が一様で、厚みが均一であり、平滑性に優れているという利点を有している。

更に、酸化性有機成分が上記分散構造で存在することにより、分子オーダーで存在する場合に比べ、ガスバリアー性樹脂自体の結晶化度や分子間凝集力への悪影響

が少なく、酸化性有機成分の失活後もガスバリアー性樹脂自体のバリアー性能が保持されやすいのである。

上記分散構造の制御方法は、それ自体公知の方法が利用でき、例えば酸化性有機成分を相溶化剤により微分散させる方法や、酸化性有機材料自体に後述するように特定の官能基を持たせることで、酸化性有機成分の微分散化を達成しても良い。要は、酸化性有機成分を上記分散構造に制御することにより、優れたガスバリアー性が発現できるのである。

本発明の多層構造体においては、前記ガスバリアー層の厚さ方向の断面において、ガスバリアー層の厚さ方向を短軸とし、厚さ方向と垂直方向を長軸としたとき、長軸方向の長さ／短軸方向の長さで表される前記酸化性有機成分分散粒子のアスペクト比の最大値を2以上とすることにより、高湿度条件下における酸素透過量を更に低いレベルに抑制することが可能となる。

なお、アスペクト比の測定は、前述したSEM写真を拡大し、ガスバリアー層の厚み方向（短軸方向）とそれに垂直な方向（長軸方向）の線を引き、分散粒子の長軸方向の長さ／短軸方向の長さを求め、アスペクト比（長軸方向の長さ／短軸方向の長さ）を求め、分散粒子の最大アスペクト比を求めることができる。

本発明に用いる前記酸化性有機成分は、カルボン酸乃至カルボン酸無水物により変性された樹脂を含有することが好ましく、カルボン酸乃至カルボン酸無水物で変

性された酸化性有機成分を用いることにより、酸化性有機成分のガスバリアー性樹脂中への分散及び分布を微細且つ一様なものとして、酸素透過量を低い値に抑制し、多層構造物の厚みや表面の均一性を向上させることができる。

また良好な分散性を得るための酸化性有機成分の酸価は、酸化性有機成分の数平均分子量により異なる傾向があり、数平均分子量が大きくなるほど小さい酸価で良好な分散性を得ることができる。好適な酸価は、数平均分子量に応じて調整すればよいが、 $5 \text{ KOH mg / g}$ 以上であることが好ましい。

#### [ ガスバリアー性熱可塑性樹脂 ]

本発明では、ガスバリアー層のベース樹脂として、 $20^{\circ}\text{C}$ 及び $0\% \text{ RH}$ における酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 以下の熱可塑性樹脂を用いる。

上記条件を満足する限り、任意の熱可塑性樹脂を用いることができるが、特に好適なものとして、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド乃至その共重合体、バリアー性ポリエステル或いはそれらの組合せを挙げることができる。

本発明では、酸素や香気成分に対するバリアー性に特に優れた樹脂として、エチレンービニルアルコール共重合体を用いるのが望ましい。エチレンービニルアルコール共重合体としては、それ自体公知の任意のものを用い



ることができるが、例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。

このエチレン-ビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で85：15の混合溶媒中30℃で測定して0.01dL/g以上、特に0.05dL/g以上の粘度を有することが望ましい。

ポリアミド樹脂としては、(a)ジカルボン酸成分とジアミン成分とから誘導された脂肪族、脂環族或いは芳香族ポリアミド、(b)アミノカルボン酸或いはそのラクタムから誘導されたポリアミド、或いはこれらのコポリアミド或いはこれらのブレンド物が挙げられる。

ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数4乃至15の脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

また、ジアミン成分としては、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の炭素数4～25とくに6～18の直鎖状又は分岐鎖状アルキレンジアミンや、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシ

クロヘキシル)メタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミン、*m*-キシリレンジアミン及び/又は *p*-キシリレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミンが挙げられる。

アミノカルボン酸成分として、脂肪族アミノカルボン酸、例えば  $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノオクタン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、 $\omega$ -アミノドデカン酸や、例えばパラ-アミノメチル安息香酸、パラ-アミノフェニル酢酸等の芳香脂肪族アミノカルボン酸等を挙げることができる。

これらのポリアミドの内でもキシリレン基含有ポリアミドが好ましく、具体的には、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリパラキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド等の単独重合体、及びメタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等の共重合体、或いはこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ピペラジンの如き脂環式ジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフ

タル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 $\varepsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム、 $\gamma$ -アミノヘプタン酸の如き $\omega$ -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等を共重合した共重合体が挙げられるが、*m*-キシリレンジアミン及び／又は *p*-キシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、脂肪族ジカルボン酸及び／又は芳香族ジカルボン酸とから得られるポリアミドが特に好適に用いることができる。

これらのキシリレン基含有ポリアミドは、他のポリアミド樹脂に比して酸素バリアー性に優れており、本発明の目的に好ましいものである。

本発明では、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が  $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$  以上、一層好適には末端アミノ基濃度が  $50 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$  を超えるポリアミド樹脂であることが、ポリアミド樹脂の酸化劣化を抑制する点で好ましい。

ポリアミド樹脂の酸化劣化、つまり酸素吸収と、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度とは密接な関係がある。即ち、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上述した比較的高い範囲にある場合には、酸素吸収速度は殆どゼロかゼロに近い値に抑制されるのに対して、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上記範囲を下回るようになると、ポリアミド樹脂の酸素吸収速度が増大する傾向がある。

これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、濃硫酸中 1.0g/dl の濃度で且つ 30℃ の温度で測定した相対粘度 ( $\eta_{rel}$ ) が 1.1 以上、特に 1.5 以上であることが望ましい。

熱可塑性樹脂として、テレフタル酸やイソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールのようなジオール類とから誘導された熱可塑性ポリエステルを用いることができる。

ガスバリアー性に優れたものとして、いわゆるガスバリアー性ポリエステルを用いることもできる。このガスバリアー性ポリエステルは、重合体鎖中に、テレフタル酸成分 (T) とイソフタル酸成分 (I) とを、

$$T : I = 95 : 5 \text{ 乃至 } 5 : 95$$

$$\text{特に } 75 : 25 \text{ 乃至 } 25 : 75$$

のモル比で含有し且つエチレングリコール成分 (E) とビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン成分 (BHEB) とを、

$$E : BHEB = 99.999 : 0.001 \text{ 乃至 } 2.0 : 98.0$$

$$\text{特に } 99.95 : 0.05 \text{ 乃至 } 40 : 60$$

のモル比で含有する。BHEB としては、1,3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンが好ましい。

このポリエステルは、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般にフェノール

とテトラクロルエタンとの60:40の重量比の混合溶媒中、30℃の温度で測定して、0.3乃至2.8 dl/g、特に0.4乃至1.8 dl/gの固有粘度 $[\eta]$ を有することが望ましい。

ポリグリコール酸を主体とするポリエステル樹脂、或いはこのポリエステル樹脂と上記芳香族ジカルボン酸とジオール類とから誘導されたポリエステル樹脂をブレンドしたポリエステル樹脂を用いることもできる。

#### [酸化性有機成分]

本発明では、上記ガスバリアー性樹脂に、遷移金属触媒と酸化性有機成分とを配合する。

かかる酸化性有機成分としては、水素の引き抜きが容易に行えるような活性な炭素原子を有するものが好ましく、このような活性炭素原子としては、これに必ずしも限定されないが、炭素-炭素二重結合に隣接する炭素原子、炭素側鎖の結合した第三級炭素原子、活性メチレン基が挙げられる。

酸化性有機成分としては、ポリエン系重合体を用いることが好ましい。かかるポリエン系重合体に用いるポリエンとしては、炭素原子数4~20のポリエン、鎖状乃至環状の共役乃至非共役ポリエンから誘導された単位を含むオリゴマー乃至ポリマーが好適に使用される。

これらの単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキ

サジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロブレンなどが挙げられる。

これらのポリエンは、単独で或いは2種以上の組み合わせで、或いは他の単量体との組み合わせで、単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体などの形に組み込まれる。

ポリエンとの組み合わせで用いられる単量体としては、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンが挙げられ、他にスチレン、ビニルトルエン、アクリロニ

トリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどの単量体も使用可能である。

ポリエン系重合体としては、具体的には、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ブチルゴム（IIR）、天然ゴム、ニトリル－ブタジエンゴム（NBR）、スチレン－ブタジエンゴム（SBR）、スチレン－イソプレンゴム（SIR）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（EPDM）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

重合体中における炭素－炭素二重結合は、特に限定されず、ビニレン基の形で主鎖中に存在しても、またビニル基の形で側鎖に存在していてもよく、要は酸化可能なものであればよいが、ビニル基の形のものが酸化速度が速い点で好ましい。

本発明に用いる酸化性有機成分は官能基を有することが好ましい。官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、カルボニル基などが挙げられるが、カルボン酸基、カルボン酸無水物基が、相溶性等の点で特に好ましい。これらの官能基は樹脂の側鎖に存在していても、末端に存在していても良い。

酸化性有機成分がポリエン系重合体である場合、これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、

上記の官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

ポリエン系重合体にカルボン酸基乃至カルボン酸無水物基を導入するために用いる単量体としては、不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体を用いるのが望ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、ビスクロ〔2，2，1〕ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の $\alpha$ ， $\beta$ 不飽和カルボン酸無水物、ビスクロ〔2，2，1〕ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

ポリエン系重合体の酸変性は、ポリエン系重合体をベースポリマーとし、このベースポリマーに不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造されるが、前述したポリエン系重合体と不飽和カルボン酸またはその誘導体とをランダム共重合させることによっても製造することができる。

これらカルボン酸乃至カルボン酸無水物基を有する酸化性有機成分を用いることにより、酸化性有機成分のエチレン-ビニルアルコール共重合体への分散が良好となると共に、酸素の吸収も円滑に行われる。



本発明に用いる酸化性有機成分は、ポリエン系重合体のカルボン酸乃至カルボン酸無水物変性体であって、酸乃至酸無水物で変性された状態で液状樹脂であることがガスバリアー性樹脂に対する分散性の点で好ましい。

本発明に用いる酸化性有機成分は、遷移金属触媒の存在下において、酸化性有機成分 1 g 当たり常温で  $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$  以上、特に  $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  以上の酸素を吸収する能力を有することが好ましい。すなわち、酸素吸収能力が上記値より小さい場合、良好な酸素バリアー性を発現させるためには、多量の酸化性有機成分をガスバリアー性樹脂に配合する必要が生じ、この結果、配合した樹脂組成物の加工性や成形性の低下を招く傾向がある。

#### [ 遷移金属触媒 ]

本発明に用いる遷移金属触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第 VIII 族金属成分が好ましいが、他に銅、銀等の第 I 族金属：錫、チタン、ジルコニウム等の第 IV 族金属、バナジウムの第 V 族、クロム等 VI 族、マンガン等の VII 族の金属成分を挙げることができる。これらの金属成分の内でもコバルト成分は、酸素吸収速度が大きく、本発明の目的に特に適したものである。

遷移金属触媒は、上記遷移金属の低価数の無機酸塩或いは有機酸塩或いは錯塩の形で一般に使用される。

無機酸塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ酸塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、

リン酸塩などのリンオキシ酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

一方有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、カルボン酸塩が本発明の目的に好適であり、その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンドル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩が挙げられる。

一方、遷移金属の錯体としては、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケト酸エステルとの錯体が使用され、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイ

ル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ビス(メチレン-3,4-ジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)-メタン及びジピバロイルメタン等を用いることが出来る。

#### [樹脂組成物]

本発明においては、酸化性有機成分を、ガスバリア層の厚さ方向断面中の分散粒子の占める面積率が1%以上、特に2%以上となる割合でエチレン-ビニルアルコール共重合体等に配合することが好ましい。面積率の上限は、ガスバリア性樹脂が連続層となり、酸化性有機成分が分散層となる構造をガスバリア層がとっていれば特にはないが、分散構造の安定性の点から30%以下、特に20%以下であることが好ましい。

また、この場合、酸化性有機成分の配合量を樹脂組成物中30重量%以下、特に20重量%以下とすることが樹脂組成物の加工性、成形性の点から好ましい。

また、この樹脂組成物においては、遷移金属触媒がガスバリアー性樹脂と酸化性有機成分の合計量に対して、遷移金属量として100乃至1000ppm、特に200乃至500ppmの量で含有されていることが好ましい。

酸化性有機成分の面積率が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、酸素バリアー性が不十分となる傾向がある。

また、遷移金属触媒の量が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、ガスバリアー性が低下する傾向があり、一方この量が上記範囲を上回ると、樹脂組成物の混練成形時における劣化傾向が増大するので、やはり好ましくない。

遷移金属触媒及び酸化性有機成分をエチレンービニルアルコール共重合体等に配合するには、種々の手段を用いることができる。この配合には、格別の順序はなく、任意の順序でブレンドを行ってよい。

しかしながら、上記各成分のブレンドを均一に行い、しかも使用前における無駄な酸化を可及的に防止するためには、遷移金属触媒はエチレンービニルアルコール共重合体等のベース樹脂に比して少量であるので、ブレンドを均質に行うために、一般に遷移金属触媒を有機溶媒に溶解し、この溶液と粉末或いは粒状のエチレンービニルアルコール共重合体等のベース樹脂とを混合し、必

要によりこの混合物を不活性雰囲気下に乾燥するのがよい。

一方、酸化性有機成分は、上記遷移金属触媒を担持させたエチレンビニルアルコール共重合体等のベース樹脂にメルトブレンドにより配合するのがよく、こうすることにより、遷移金属触媒と酸化性有機成分との副反応や前反応を防止することができる。

遷移金属触媒を溶解させる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いることができ、一般に遷移金属触媒の濃度が5乃至90重量%となるような濃度で用いるのがよい。

エチレンービニルアルコール共重合体等のベース樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒の混合、及びその後の保存は、組成物の前段階での酸化が生じないように、非酸化性雰囲気中で行うのがよい。この目的に減圧下或いは窒素気流中での混合或いは乾燥が好ましい。

この混合及び／または乾燥は、ベント式或いは乾燥機付の押出機や射出機を用いて、成形工程の前段階で行うことができる。

本発明の最も好適な態様では、サイドフィードを備えた二軸押出機を用い、遷移金属触媒をまぶしたエチレン

ービニルアルコール共重合体等のベース樹脂を予め溶融混練し、この溶融混練物中に酸化性有機成分を供給し、両者の一様な混練を達成する。

上記２軸押出機を用いる混練方式では、混練を低い温度及び圧力で行うことが可能であり、ゲル等の発生を防止しながら、均一な混練物を得ることができる。

本発明で用いるガスバリアー層には、一般に必要なではないが、所望によりそれ自体公知の活性化剤を配合することができる。活性化剤の適当な例は、これに限定されないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレン・メタクリル酸共重合体、各種アイオノマー等の水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体である。

これらの水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体は、エチレンービニルアルコール共重合体１００重量部当たり３０重量部以下、特に０．０１乃至１０重量部の量で配合することができる。

本発明に用いる酸素吸収層には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属セッケンやワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム、等の公知の樹脂配合剤を、それ自体公知の処方に従って配合できる。

例えば、滑剤を配合することにより、スクリュウへの樹脂の食い込みが改善される。滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石

ケン、流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、およびそれらの混合系が一般に用いられる。滑剤の添加量は、熱可塑性基準で50乃至1000ppmの範囲が適当である。

本発明の樹脂組成物は、メルトブレンド後には、エチレンービニルアルコール共重合体等のベース樹脂が連続相（マトリックス）及び酸化性有機成分が分散相として存在している。

#### 〔多層構造物〕

本発明では、上記ガスバリアー材の少なくとも1層を、必要により他の樹脂層の少なくとも1層と組み合わせて、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器、パウチ等の形のプラスチック多層構造物とする。

一般に、ガスバリアー層は、容器などの外表面に露出しないように容器などの外表面よりも内側に設けるのが好ましく、また内容物との直接的な接触を避ける目的

で、容器などの内表面より外側に設けるのが好ましい。かくして、多層の樹脂容器の少なくとも1個の中間層として、ガスバリアー材層を設けるのが望ましい。

多層構成の容器の場合、ガスバリアー層と組み合わせる他の樹脂層としては、オレフィン系樹脂や熱可塑性ポリエステル樹脂などの耐湿性樹脂や他のガスバリアー性樹脂等が挙げられる。

オレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、線状超低密度ポリエチレン(LVLDPE)等のポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)或いはこれらのブレンド物等が挙げられる。

また、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリグリコール酸を主体とするポリエステル樹脂、或いはこれらの共重合ポリエステル、更にはこれらのブレンド物等が挙げられる。

更にまた、バリアー性樹脂の他の例としては、環状オレフィン系共重合体(COC)、特にエチレンと環状オ



レフィンとの共重合体、特に三井化学社製のA P E L等を用いることができる。

容器積層構造の適当な例は、酸素バリアー性樹脂組成物の層（以下単に酸素バリアー層と呼ぶ）をO B Rとして表して、次の通りである。また、どちらの層を内面側にするかは、目的によって自由に選択することができる。

二層構造：P E T / O B R、P E / O B R、P P / O B R、

三層構造：P E / O B R / P E T、P E T / O B R / P E T、P E / O B R / P P、E V O H / O B R / P E T、P E / O B R / C O C、

四層構造：P E / P E T / O B R / P E T、P E / O B R / E V O H / P E T、P E T / O B R / E V O H / P E T、P E / O B R / E V O H / C O C、P E / O B R / C O C / P E

五層構造：P E T / O B R / P E T / O B R / P E T、P E / P E T / O B R / E V O H / P E T、P E T / O B R / E V O H / C O C / P E T、P E T / O B R / P E T / C O C / P E T、P E / O B R / E V O H / C O C / P E T、

六層構造：P E T / O B R / P E T / O B R / E V O H / P E T、P E / P E T / O B R / C O C / E V O H / P E T、P E T / O B R / E V O H / P E T / C O C / P E T、

七層構造：PET／OBR／COC／PET／EVOH  
／OBR／PET、

などである。

上記積層体の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。

このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル（ $-CO-$ ）基を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイクイバレント（meq）／100g樹脂、特に10乃至500meq／100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレンーアクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合熱可塑性等の1種又は2種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時押出或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。

また、予じめ形成されたガスバリアー性樹脂フィルムと耐湿性樹脂フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂も使用される。

本発明の多層構造物において、ガスバリアー層の厚みは、特に制限はないが、一般に3乃至100 $\mu m$ 、特に

5乃至50 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましい。即ち、ガスバリアー層の厚みがある範囲よりも薄くなるとガスバリアー性能が劣り、またある範囲よりも厚くなってもガスバリアー性の点では格別の利点がなく、樹脂量が増大するなど経済性の点、材料の可撓性や柔軟性が低下するなどの容器特性の点では不利となるからである。

本発明の多層構造物において、全体の厚みは、用途によっても相違するが、一般に30乃至7000 $\mu\text{m}$ 、特に50乃至5000 $\mu\text{m}$ にあるのがよく、一方酸素バリアー性中間層の厚みは、全体の厚みの0.5乃至95%、特に1乃至50%の厚みとするのが適当である。

本発明の多層構造物は、前述したガスバリアー層を用いる点を除けば、それ自体公知の方法で製造が可能である。

例えば、フィルム、シート或いはチューブの成形は、前記樹脂組成物を押出機で熔融混練した後、Tーダイ、サーキュラーダイ（リングダイ）等を通して所定の形状に押出すことにより行われ、Tーダイ法フィルム、インフレーションフィルム等が得られる。Tダイフィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムが形成される。

また、前記樹脂組成物を射出機で熔融混練した後、射出金型中に射出することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。

更に、前記樹脂組成物を押出機を通して、一定の溶融樹脂塊に押し出し、これを金型で圧縮成形することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。

成形物は、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用パリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ成形用プリフォーム等の形をとり得る。

パリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの形成は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹込むことにより容易に行われる。

また、パイプ乃至はプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。

更に、また、フィルム乃至シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、カップ状、トレイ状等の包装容器やフィルム乃至シートからなる蓋材が得られる。

フィルム等の包装材料は、種々の形態の包装袋として用いることができ、その製袋は、それ自体公知の製袋法で行うことができ、三方或いは四方シールの通常のパウチ類、ガセット付パウチ類、スタンディングパウチ類、ピロー包装袋などが挙げられるが、この例に限定されない。

多層押出成形体の製造には、それ自体公知の共押出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数

の押出機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押し出し成形を行えばよい。

また、多層射出成形体の製造には、樹脂の種類に応じた数の射出成形機を用いて、共射出法や逐次射出法により多層射出成形体を製造することができる。

更に、多層フィルムや多層シートの製造には、押出コート法や、サンドイッチラミネーションを用いることができ、また、予め形成されたフィルムのドライラミネーションによって多層フィルムあるいはシートを製造することもできる。

本発明の多層容器は、酸素による内容物の香味低下を防止しうる容器として有用である。

充填できる内容物としては、飲料ではビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他では医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起こしやすい内容品などが挙げられるが、これらの例に限定されない。

### 実 施 例

本発明を次の例で更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[分散粒径、分散粒子のアスペクト比及び分散粒子の占める面積率の測定]

多層ボトル、多層カップ、フィルム積層体等より切り出した多層構造体を電子顕微鏡用のエポキシ／アミン系包埋樹脂中に埋め込み、包埋樹脂を硬化させた。次いで、前記多層構造体の厚み方向の断面（多層構造体がボトル或いはカップ形状の容器の胴部であれば、その高さ方向に垂直な方向の断面、また多層構造体がシートやフィルム形状の場合には、その引取り方向に垂直な方向の断面）が出るように包埋試料をミクロトーム（2050 SUPERCUT：ライカ社）で研磨した後、包埋試料をオスミウム酸中に1昼夜浸漬し、ポリエー系重合体の炭素－炭素二重結合部分を染色した。更に染色後の包埋試料をウルトラミクロトーム（REIHERT ULTRACUTS：ライカ社）を用いて仕上げ研磨し、走査型電子顕微鏡（JSM－6300F：日本電子（株））により、3000～20000倍の倍率で観察し、SEM写真を撮影した。

SEM写真の画像をスキャナー（GT－7600U：セイコーエプソン（株））により取り込み、パソコン画面上で画像処理ソフトにより、ポリエー系重合体部分とそれ以外の部分を識別し、所定面積S。中に存在するポリエー系重合体分散粒子の面積sと分散粒子数nを測定した。精度を高めるためこの操作を複数の視野について行い、それぞれの視野について求めたSとnから $\sum S$ と $\sum n$ を算出し、下記式（1）より、面積平均粒径dを求めた。

$$d = (\sum S / \sum n)^{1/2} \quad \cdots (1)$$

また、複数の視野についてそれぞれ求めた前記  $S_0$  と  $S$  から、下記式 (2) により、分散粒子の占める面積率  $\alpha$  を求めた。

$$\alpha = 100 \times \sum S / \sum S_0 \quad \cdots (2)$$

更に前記 SEM 写真を拡大し、ガスバリアー層の厚み方向 (短軸方向) とそれに垂直な方向 (長軸方向) の線を引き、分散粒子の長軸方向の長さ と 短軸方向の長さを求め、アスペクト比 (長軸方向の長さ / 短軸方向の長さ) を求め、分散粒子の最大アスペクト比を得た。

#### [ 酸価の測定 ]

試料を適当な溶媒に完全に溶解した後、アルコール性 0.1 N - KOH 溶液で滴定し、試料の全酸価を求めた。

#### [ 数平均分子量の測定 ]

試料をクロロホルムに溶解し、光散乱検出器、屈折検出器、粘度検出器を備えた検出システム (TriSEC 302 TDA 検出器: 旭テクネイオン(株)) を接続したゲルパーミエーションクロマトグラフィー (カラム: TSK G5000 HHR + 4000 HHR: 東ソー(株)) を用いて、数平均分子量を測定した。

#### [ 多層構造体の酸素透過性能の測定 ]

酸素透過係数測定装置 (OX-TRAN 2/20: モダンコントロール社) を使用した。サンプルが透過セルの面積 (面積  $50 \text{ cm}^2$  の円形) に満たない場合には、以下の方法を用いた。厚さ  $50 \mu\text{m}$  のアルミ箔に厚さ 5

0  $\mu$  m の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを粘着剤で貼り付けた積層体を 10 cm 角に切り出し、中央に直径 25 または 50 mm の孔を開けた。この積層体のポリエチレンテレフタレートフィルムを孔の部分まで剥がし、前記開孔部を塞ぐように測定したい試料を粘着剤に貼りつけた。この時、気泡が測定試料と粘着剤の間に入らないように十分注意した。次いで、剥がしたポリエチレンテレフタレートフィルムを気泡が入らないように注意してかぶせることで、前記開孔部に被測定試料をつけたホルダーを作製した。このホルダーを前記 O X - T R A N に装着し、測定試料の面積補正を行うことで、酸素透過量を求めた。酸素透過量の測定は、30  $^{\circ}$ C - 80 % R H の温度湿度条件において、片側のセルに純酸素、もう一方のセルに窒素ガス（水素ガス 1 % 配合品）を流して行った。

#### [ 多層容器の酸素透過性能の測定 ]

バキュームグローブボックス内を窒素ガスで置換した。このボックス内で、多層容器に蒸留水 1 c c を入れ、開口部にアルミ箔をバリヤー材としたオレフィン用の蓋材をヒートシールした。この容器を、レトルト釜中で熱水等圧法条件により 85  $^{\circ}$ C - 30 分間ボイル処理し、処理後 30  $^{\circ}$ C - 80 % R H の雰囲気下に保存し、1 日後の透過酸素量をガスクロマトグラフィー（G C - 3 B T : 島津製作所（株）、検出器 : T C D ( 60  $^{\circ}$ C ) 、カラム : モレキュラーシーブ 5 A ( 100  $^{\circ}$ C ) 、キャリアーガス : アルゴン ) により測定した。



## 〔実施例 1〕

32モル%のエチレンを共重合したエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレット（EP-F101B：（株）クラレ）とコバルト含有率14wt%のネオデカン酸コバルト（DICNATE5000：大日本インキ化学工業（株））をタンブラーで混合し、コバルト量で350ppmのネオデカン酸コバルトをエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレット表面に均一に付着させた。

次いで、出口部分にストランドダイを装着した二軸押出機（TEM-35B：東芝機械（株））を用いて、スクリュウ回転数100rpmで低真空ベントを引きながら、液体フィーダーにより、数平均分子量5800、酸価40KOHmg/gの無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（M-2000-20：日本石油化学（株））を、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂970重量部に対して30重量部となるように滴下し、成形温度200℃でストランドを引き、ペレットを作製した。ペレット中の無水マレイン酸変性ポリブタジエンの配合量は3wt%であった。

作製したペレットを用いて、シェル直径15mm、コア直径13mmの条件で3種5層の多層パリソン（LDPE／接着剤／ガスバリアー層／接着剤／LDPE）を押出し、ダイレクトブロー成形法により、口径44mm、内容積125ccのジャー形状の広口多層ボトルを作製した。多層ボトル中の各樹脂の重量比は、LDPEが92重量%、接着剤

が4重量%、ガスバリアー層が4重量%となるように設定した。多層ボトルの最薄肉部分の厚さは0.7mmであった。この最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は $0.30\mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は3.5%であった。この多層構造体の酸素透過量は $0.2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ であり、優れたバリアー性を示した。

また、この多層ボトルをボイル処理し、ボイル1日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はボトル当たり $0.02\text{cc}$ であった。このように、本発明の多層構造体は、ボイル処理等の過酷な処理を行っても優れたガスバリアー性を示した。

#### [実施例2]

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂950重量部に対して50重量部となるように滴下する以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製した。ペレット中の無水マレイン酸変性ポリブタジエンの配合量は5wt%であった。

作製したペレットを用いて、シェル直径15mm、コア直径13mmの条件で3種5層の多層パリソン（PP／接着剤／ガスバリアー層／接着剤／PP）を押出し、ダイレクトブロー成形法により、口径44mm、内容積125ccのジャー形状の広口多層ボトルを作製した。多層ボトル中の各樹脂の重量比は、PPが92重量%、

接着剤が4重量%、ガスバリアー層が4重量%となるように設定した。多層ボトルの最薄肉部分の厚さは0.7 mmであった。この最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は0.28  $\mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は4.9%であった。この多層構造体の酸素透過量は0.1 cc /  $\text{m}^2$  / day / atmであり、優れたバリアー性を示した。

また、この多層ボトルをボイル処理し、ボイル1日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はボトル当たり0.015 ccであった。このように、本発明の多層構造体は、ボイル処理等の過酷な処理を行っても優れたガスバリアー性を示した。

### [ 実施例 3 ]

実施例2で作製したペレットをガスバリアー層とする厚さ1.2 mmの3種5層の多層シート（PP / 接着剤 / ガスバリアー層 / 接着剤 / PP : 550  $\mu\text{m}$  / 20  $\mu\text{m}$  / 60  $\mu\text{m}$  / 20  $\mu\text{m}$  / 550  $\mu\text{m}$ ）を作製した。この多層シートを用いて固相成形法により、H / D比（高さ / 口径比）が0.8、内容積125 ccの丸形カップを成形した。カップの最薄肉部分の厚さは0.36 mmであった。この最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は0.27  $\mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は5.1%で

あった。この多層構造体の酸素透過量は、 $0.2 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$ であり、良好なガスバリアー性を示した。

また、この多層カップをボイル処理し、ボイル1日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はカップ当たり $0.004 \text{ cc}$ であった。このように、本発明の多層構造体は、ボイル処理等の過酷な処理を行っても優れたガスバリアー性を示した。

#### [実施例4]

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂990重量部に対して10重量部となるように滴下する以外は、実施例3と同様にして、多層カップを作製した。カップの最薄肉部分の厚さは $0.36 \text{ mm}$ であった。この最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエン系重合体分散粒径を測定した結果、面積平均粒径は $0.29 \mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は $1.0\%$ であった。この多層構造体の酸素透過量は $1.1 \text{ cc}$ であり、良好なガスバリアー性を示した。

また、この多層カップをボイル処理し、ボイル1日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はカップ当たり $0.02 \text{ cc}$ であった。このように、本発明の多層構造体は、ボイル処理等の過酷な処理を行っても優れたガスバリアー性を示した。

## [ 実施例 5 ]

実施例 1 で作製したペレットをガスバリアー層とする厚さ 0.6 mm の 3 種 5 層の多層シート (PP / 接着剤 / ガスバリアー層 / 接着剤 / PP : 280  $\mu$ m / 10  $\mu$ m / 20  $\mu$ m / 10  $\mu$ m / 280  $\mu$ m) を作製した。この多層シートを切り出し、厚み方向、すなわち引き取り方向と垂直方向の断面のポリエー系重合体分散粒径を測定したところ、面積平均粒径は 0.21  $\mu$ m、分散粒子の占める面積率は 3.1%、また分散粒子の最大アスペクト比は 1.1 であった。

この多層構造体の酸素透過量は 0.2 cc / m<sup>2</sup> / day / atm であり、良好なガスバリアー性を示した。

## [ 実施例 6 ]

実施例 1 のペレットをガスバリアー層とする厚さ 0.84 mm の 3 種 5 層の多層シート (PP / 接着剤 / ガスバリアー層 / 接着剤 / PP : 390  $\mu$ m / 16  $\mu$ m / 28  $\mu$ m / 16  $\mu$ m / 390  $\mu$ m) を作製した。この多層シートについて、引き取り方向に対して垂直な方向に延伸処理を行い、厚さ 0.6 mm のシートを得た。このシートより均一に延伸が加わった部分を切り出し、前記延伸方向断面のポリエー系重合体分散粒径を測定したところ、面積平均粒径は 0.21  $\mu$ m、分散粒子の占める面積率は 3.0%、また分散粒子の最大アスペクト比は 2.0 であった。

この多層構造体の酸素透過量は 0.1 cc / m<sup>2</sup> / day / atm であり、最大アスペクト比が大きくなるよ

うな操作を行うことで、バリアー性が実施例 5 より向上した多層シートが得られた。

#### [ 実施例 7 ]

数平均分子量 6300、酸価 20 KOH mg / g の無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを作製した。この樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製した。この多層ボトルの最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は  $1.0 \mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は 3.3% であった。この多層構造体の酸素透過量は  $0.4 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$  であり、優れたバリアー性を示した。

また、この多層ボトルをボイル処理し、ボイル 1 日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はボトル当たり  $0.06 \text{ cc}$  であった。このように、本発明の多層構造体は、ボイル処理等の過酷な処理を行っても優れたガスバリアー性を示した。

#### [ 比較例 1 ~ 3 ]

実施例 1、3、5 と同一条件で、ガスバリアー層にポリエー系重合体と遷移金属触媒を含まないエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を用いて、多層構造体を作製し、その酸素透過量を測定した。その結果、多層ボトル、多層カップ、多層シートよりそれぞれ得た多層構造体の酸素透過量は、それぞれ、 $4.1 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{d}$

$\text{a y} / \text{a t m}$ 、 $4.8 \text{ c c} / \text{m}^2 / \text{d a y} / \text{a t m}$ 、 $5.0 \text{ c c} / \text{m}^2 / \text{d a y} / \text{a t m}$ であり、実施例 1、3、5 のポリエー系重合体を配合したガスバリアー層を有する多層構造体に比べ、1 桁以上バリアー性が劣っていた。

[ 比較例 4 ]

実施例 2 と同一条件で、ガスバリアー層にポリエー系重合体と遷移金属触媒を含まないエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を用いて多層ボトルを作製し、実施例 2 と同様にして多層構造体を得た。この多層構造体の酸素透過量は  $4.0 \text{ c c} / \text{m}^2 / \text{d a y} / \text{a t m}$  であり、実施例 2 の多層構造体に比べて 1 桁以上バリアー性が劣っていた。

また、この多層ボトルをボイル処理し、ボイル 1 日後の酸素透過量を測定した結果、透過酸素量はボトル当たり  $0.26 \text{ c c}$  であり。実施例 2 の多層ボトルに比べ、湿熱時の酸素バリアー性が極端に悪かった。

[ 比較例 5 ]

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンをエチレンービニルアルコール共重合体樹脂 993 重量部に対して 7 重量部配合する以外は実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製した。実施例 1 と同様に多層ボトルの最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は  $0.29 \mu\text{m}$ 、分散粒子

の占める面積率は 0.7% であった。この多層構造体の酸素透過量は  $2.3 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$  であり、バリアー性が不十分であった。

[ 比較例 6 ]

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンの代わりにポリブタジエン (B-2000 : 日本石油化学 (株)) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製した。得られた多層ボトルはガスバリアー層の成形不良に起因するボトルの肌荒れがひどく、外観が著しく不良であった。実施例 1 と同様に多層ボトルの最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は  $1.5 \mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は 1.5% であった。

[ 比較例 7 ]

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンの代わりに末端水酸基変性ポリイソプレン (poly ip : 出光石油化学 (株)) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製した。この場合も比較例 6 と同様にボトルの肌荒れがひどく、外観が著しく不良であった。実施例 1 と同様に多層ボトルの最薄肉部分周辺を切り出して得た多層構造体についてガスバリアー層の厚み方向断面のポリエー系重合体分散粒子径を測定した結果、面積平均粒径は  $2.3 \mu\text{m}$ 、分散粒子の占める面積率は 1.8% であった。



以上の結果を表 1 にまとめた。

表1

実施例及び比較例	酸化性有機成分				成形体の種類	分散粒子の面積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	分散粒子の占める面積率 (%)	分散粒子の最大アスペクト比	多層構造体の酸素透過量 ( $\text{CC}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ )	多層容器の酸素透過量 ( $\text{CC}/\text{容器}$ )	備考
	種類	平均酸価 ( $\text{KOHmg/g}$ )	数平均分子量	配合量 (重量%)							
実施例1	無水マレイン酸変性ポリブタジエン	40	5800	3	多層ボトル	0.30...	3.5	測定せず	0.2	0.02	ガスバリアー性良好
実施例2	"	40	5800	5	多層ボトル	0.28	4.9	測定せず	0.1	0.015	同上
実施例3	"	40	5800	5	多層カップ	0.27	5.1	測定せず	0.2	0.004	同上
実施例4	"	40	5800	1	多層カップ	0.29	1.0	測定せず	1.1	0.02	同上
実施例5	"	40	5800	3	多層シート	0.21	3.1	1.1	0.2	—	同上
実施例6	"	40	5800	3	多層シート	0.21	3.0	2.0	0.1	—	最大アスペクト比が2以上と大きく、実施例5に比べガスバリアー性が向上した
実施例7	"	20	6300	3	多層ボトル	1.0	3.3	測定せず	0.4	0.06	ガスバリアー性良好
比較例1	—	—	—	—	多層ボトル	—	—	—	4.1	測定せず	実施例1に比べ酸素透過量が1桁以上大きい
比較例2	—	—	—	—	多層カップ	—	—	—	4.8	測定せず	実施例3に比べ酸素透過量が1桁以上大きい
比較例3	—	—	—	—	多層シート	—	—	—	5.0	—	実施例5に比べ酸素透過量が1桁以上大きい
比較例4	—	—	—	—	多層ボトル	—	—	—	4.0	0.26	実施例2に比べ酸素透過量が1桁以上大きい
比較例5	無水マレイン酸変性ポリブタジエン	40	5800	0.7	多層ボトル	0.29	0.7	測定せず	2.3	測定せず	実施例1に比べ酸素透過量が1桁以上大きい
比較例6	ポリブタジエン	—	測定せず	3	多層ボトル	1.5	1.5	測定せず	測定せず	測定せず	分散粒子が大きくなり、成形ボトルの肌荒れが著しく、外観不良
比較例7	末端水酸基変性ポリブタジエン	—	測定せず	3	多層ボトル	2.3	1.8	測定せず	測定せず	測定せず	同上

## 発明の効果

本発明によると、遷移金属触媒と酸化性有機成分とを、特定のガスバリアー性樹脂に配合してガスバリアー層を形成させると共に、このガスバリアー層の厚さ方向断面における酸化性有機成分の分散構造及び分布構造を特定の範囲に制御すると、優れた加工性や機械的強度を維持しながら、この多層構造物の湿熱時における酸素透過係数を顕著に改善することができる。

## 請 求 の 範 囲

1 ガスバリアー層を有する多層構造体において、前記ガスバリアー層が、20℃及び0%RHにおける酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 以下の熱可塑性樹脂に、遷移金属触媒と酸化性有機成分を配合した樹脂組成物からなり、前記ガスバリアー層の厚さ方向の断面における面積法で求めた前記酸化性有機成分の平均分散粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記ガスバリアー層の厚さ方向断面中の分散粒子により占める面積率が1%以上であることを特徴とするガスバリアー性に優れた多層構造体。

2 前記ガスバリアー層の厚さ方向の断面において、ガスバリアー層の厚さ方向を短軸とし、厚さ方向と垂直方向を長軸としたとき、長軸方向の長さ／短軸方向の長さで表される前記酸化性有機成分分散粒子のアスペクト比の最大値が2以上であることを特徴とする請求項1に記載の多層構造体。

3 酸化性有機成分がポリエー系重合体からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の多層構造体。

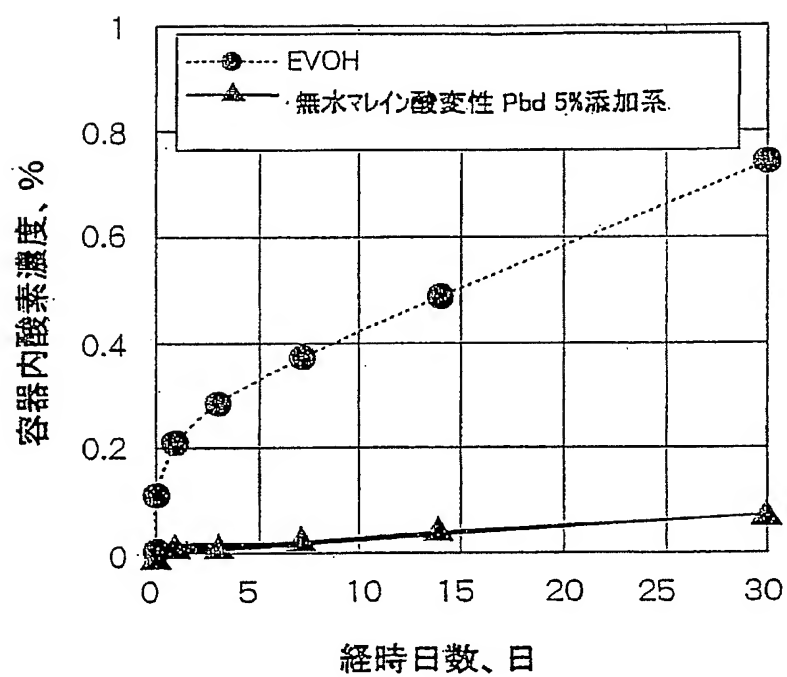
4 酸化性有機成分が官能基を有する樹脂からなることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の多層構造体。

5 酸化性有機成分がカルボン酸乃至カルボン酸無水物基を有する樹脂からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多層構造体

6 前記熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の多層構造体。

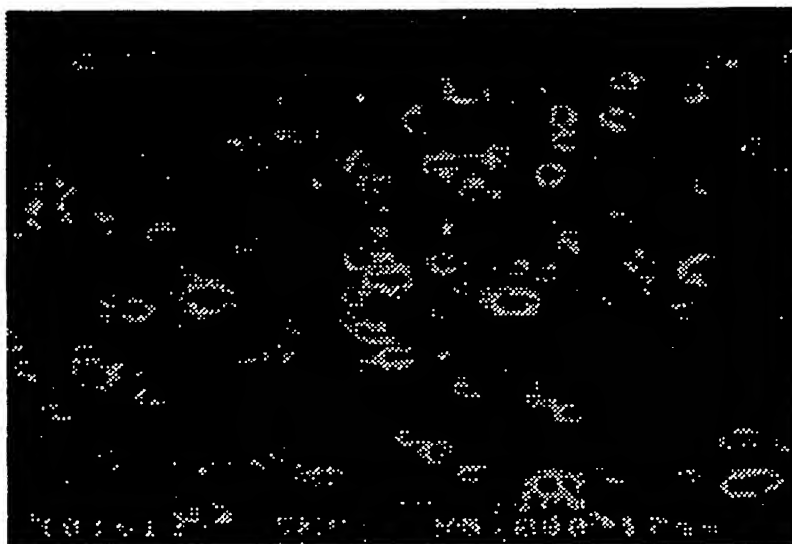
1/5

図 1



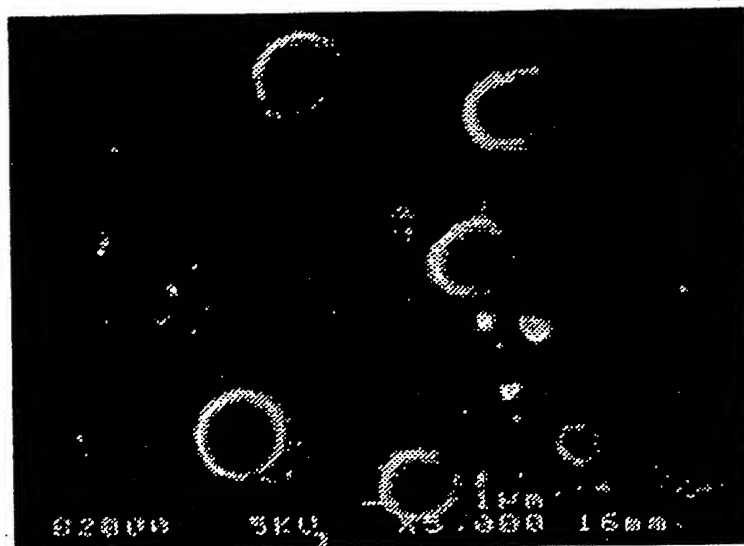
2/5

☒ 2



3/5

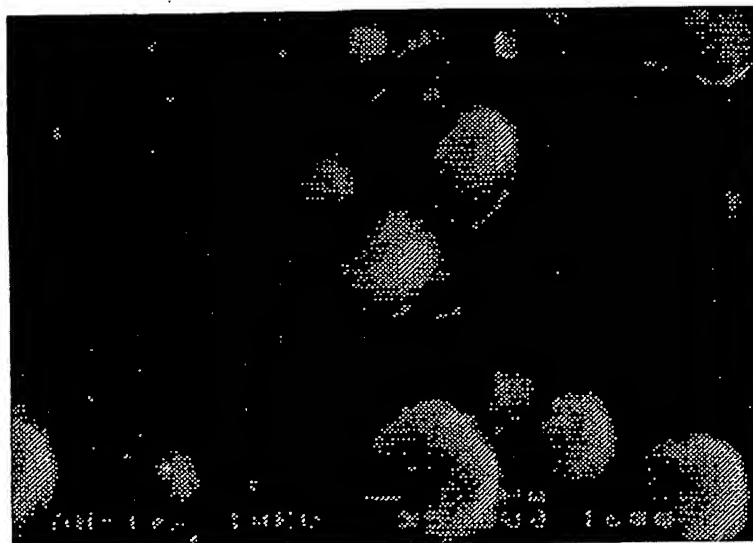
☒ 3





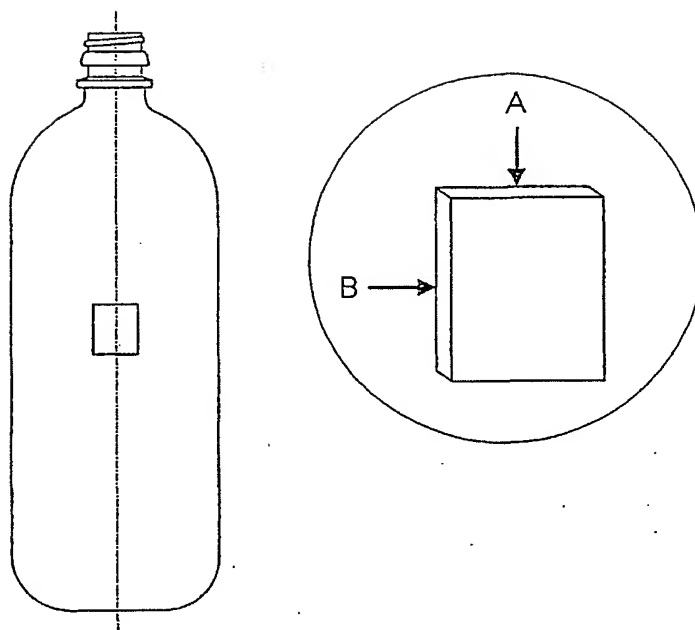
4/5

☒ 4



5/5

図 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/00-27/42, C08L101/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-40226 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text (Family: none)	1-6
P, A	JP 2002-88328 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 April, 2003 (01.04.03)Date of mailing of the international search report  
30 April, 2003 (30.04.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B27/18

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B27/00-27/42, C08L101/00-101/16

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-40226 A (東洋製罐株式会社) 2001.02.13, 全文 (ファミリーなし)	1-6
PA	JP 2002-88328 A (三井化学株式会社) 2002.03.27, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430